

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.174.2

АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ В “КРАСНОЙ”  
И “ФИОЛЕТОВОЙ” СИСТЕМАХ РАДИКАЛА CN

© 2022 г. В. А. Терашкевич<sup>a,\*</sup>, Е. А. Пазюк<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: [terversik@yandex.ru](mailto:terversik@yandex.ru)

Поступила в редакцию 13.04.2022 г.

После доработки 13.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Предложена неадиабатическая модель, учитывающая в явном виде спин-орбитальное и электронно-вращательное взаимодействия между тремя электронными состояниями ( $B^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  и  $X^2\Sigma^+$ ) радикала CN. Прямая спектроскопическая задача решена в рамках метода связанных колебательных каналов с использованием эмпирических функций потенциальной энергии изолированных электронных состояний и *ab initio* функций матричных элементов неадиабатического взаимодействия. Проведен анализ мультикомпонентной структуры волновых функций локально возмущенных ровибронных уровней энергии. Сделан вывод, что представленный подход позволяет описать спектральные свойства как локально, так и регулярно возмущенных ровибронных состояний на одном уровне точности.

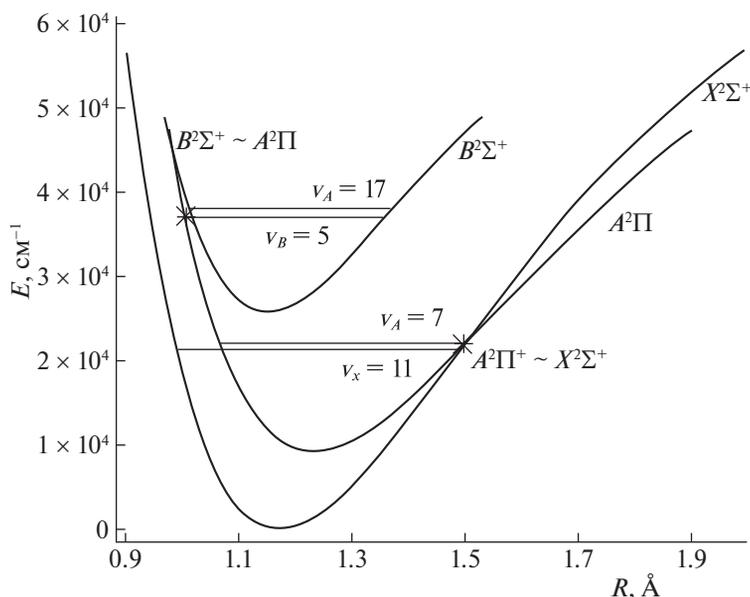
**Ключевые слова:** радикал CN, неадиабатические взаимодействия, “красная” и “фиолетовая” системы

**DOI:** 10.31857/S0044453722100314

Радикал CN — одна из наиболее важных и давно исследуемых астрофизических частиц. Спектр CN наблюдался в солнечной и звездной атмосферах [1], в околозвездных оболочках [2, 3], в межзвездной среде [4, 5], в кометах [6, 7], в интегральном свете галактик [8]. Присутствие CN в астрономических объектах делает его ключевым зондом для определения содержания углерода и азота, отношения изотопного состава  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ , для исследования процессов звездообразования [8, 9] и происхождения галактик [10].

В спектрах CN самыми интенсивными и хорошо изученными являются переходы между основным и первыми двумя возбужденными электронными состояниями:  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  и  $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ , получившие названия “красная” и “фиолетовая” системы, соответственно. Частоты и интенсивности ровибронных переходов этих систем необходимы для полной идентификации двух изотопологов ( $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ ) в спектрах углеродных звезд, богатых молекулярными линиями CN. Получению этой информации посвящены многочисленные исследования  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  и  $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ , например, [11–14]. Однако, представление экспериментальной информации в традиционной форме молекулярных постоянных затрудняет наличие многочисленных локальных возмущений [15], вызванных внутримолекулярными взаимодействиями. Внутримолекулярные взаимодействия (или так называемые “возмущения”) неизбежно приводят

к искажению как регулярной энергетической структуры уровней, так и узловой структуры соответствующих волновых функций [16]. Наиболее точное решение как прямой, так и обратной спектроскопической задачи в случае “возмущенных” молекулярных состояний базируется на построении системы связанных радиальных уравнений Шредингера, возникающих в рамках квантово-механического моделирования неадиабатического взаимодействия электронных состояний. Внутримолекулярные возмущения, учет которых необходим для расчета характеристик молекулярных состояний, определяются конкретным способом разбиения полного гамильтониана молекулы, а число связанных радиальных (колебательных) уравнений определяется числом явно рассматриваемых электронных состояний. Основное преимущество метода связанных колебательных каналов (метод СКК) заключается в том, что его точность не зависит ни от силы, ни от вида внутримолекулярного взаимодействия. Это принципиально позволяет описать свойства всех связанных, квазисвязанных и континуальных ровибронных состояний молекулярной системы в рамках единой физической модели. Кроме того, такой подход позволяет не только описывать, но и, что особенно важно, прогнозировать характеристики ровибронных состояний. Для практической реализации метода СКК необходимо знать кривые потенциальной энергии электронных со-



**Рис. 1.** РКР-потенциалы первых трех электронных состояний радикала CN [21]. Линиями отмечены наиболее возмущенные колебательные уровни энергии взаимодействующих состояний  $A^2\Pi \sim X^2\Sigma^+$ ,  $B^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi$ .

стояний и электронные матричные элементы (МЭ) неадиабатического взаимодействия в широком интервале межъядерных расстояний, что достижимо только в рамках квантово-химических расчетов высокого уровня. В настоящей работе предложена модель, учитывающая в явном виде спин-орбитальное и электронно-вращательное взаимодействия между тремя электронными состояниями ( $B^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  и  $X^2\Sigma^+$ ) и позволяющая рассчитать энергии как регулярных, так и возмущенных ровибронных уровней с одинаковой точностью.

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ $B^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim X^2\Sigma^+$

Из-за неизбежного усечения размерности колебательной задачи реализация метода СКК реалистична только при ограниченном числе явно учитываемых каналов, что делает его идеальным для рассмотрения небольшого числа локально взаимодействующих между собой близлежащих электронных состояний, как в случае состояний  $B^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  и  $X^2\Sigma^+$  радикала CN (см. рис. 1). Как видно из рис. 1, рассматриваемые в работе возбужденные электронные состояния  $A^2\Pi$  и  $B^2\Sigma^+$  являются “вложенными” по отношению к основному электронному состоянию  $X^2\Sigma^+$ .

Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что в рассматриваемых системах наблюдается большое число локальных возмущений между ровибронными уровнями:  $A^2\Pi$  ( $v = 7$ )  $\sim$   $X^2\Sigma^+$  ( $v = 11$ ) при  $J = 12.5$  и  $27.5$  и  $A^2\Pi$  ( $v = 5, 6$ )  $\sim$   $X^2\Sigma^+$  ( $v = 9, 10$ ) при высоких значениях

$J$  [17];  $B^2\Sigma^+$  ( $v = 0$ )  $\sim$   $X^2\Sigma^+$  ( $v = 14$ ) при  $J = 29.5$  [17];  $B^2\Sigma^+$  ( $v = 5$ )  $\sim$   $A^2\Pi_{1/2}$  ( $v = 17$ ) в интервале  $J \in [8.5 - 12.5]$  [12];  $B^2\Sigma^+$  ( $v = 10, 11, 14, 15$ )  $\sim$   $A^2\Pi_{1/2}$  ( $v = 24, 26, 30, 31$ ) [18, 19].

Для взаимодействующих электронных состояний  $B^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  и  $X^2\Sigma^+$  неадиабатические значения энергий и мультикомпонентные волновые функции ровибронных уровней с учетом  $e/f$ -четности [20] могут быть получены путем решения системы четырех радиальных уравнений:

$$\left( \mathbf{I} \frac{\hbar^2 d^2}{2\mu dR^2} + \mathbf{V}^{e/f}(R, \mu, J) - \mathbf{I} E_{CC}^{e/f} \right) \Phi(R) = 0, \quad (1)$$

где  $\mathbf{I}$  – единичная матрица,  $\mu$  – приведенная масса радикала,  $J$  – вращательное квантовое число.  $\Phi$  – матрица мультикомпонентных волновых функций неадиабатических состояний, число компонент которых ( $\phi_i$ ) соответствует числу взаимодействующих состояний, а  $P_i = \langle \phi_i | \phi_i \rangle$  определяет долю  $i$ -состояния в возмущенном ровибронном уровне. Здесь  $i \in [X^2\Sigma^+, A^2\Pi_{1/2}, A^2\Pi_{3/2}, B^2\Sigma^+]$ .  $E_{CC}^{e/f}$  – энергии ровибронных уровней  $e/f$ -четности,  $\mathbf{V}^{e/f}(R, \mu, J)$  – матрица потенциальной энергии, диагональные элементы которой представляют собой функции потенциальной энергии изолированных электронных состояний, а недиагональные – функции неадиабатического взаимодействия между ними. Диагональные матричные элементы представляют собой  $R$ -зависимые функции:

$$V_X^{e/f} = U_X + B(Y^2 \mp Y), \quad (2)$$

$$V_{A_{1/2}}^{e/f} = U_A - \frac{A_{SO}}{2} + BY^2, \quad (3)$$

$$V_{A_{3/2}}^{e/f} = U_A + \frac{A_{SO}}{2} + B(Y^2 - 2), \quad (4)$$

$$V_B^{e/f} = U_B + B(Y^2 \mp Y). \quad (5)$$

Здесь  $Y = J + 1/2$ ;  $B \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \cdot U_X$ ,  $U_A$ ,  $U_B$  – потенциалы изолированных электронных состояний, соответствующие “а”-случаю связи по Гунду [20], а  $A_{SO}$  – функция спин-орбитального взаимодействия для  $A^2\Pi$ -состояния.

Недиагональные МЭ:

$$V_{A_{1/2}-A_{3/2}}^{e/f} = -B(Y^2 - 1)^{1/2}, \quad (6)$$

$$V_{A_{1/2}-X}^{e/f} = V_{A-X}^{SO} + BL_{A-X}(1 \mp Y), \quad (7)$$

$$V_{A_{3/2}-X}^{e/f} = -BL_{A-X}(Y^2 - 1)^{1/2}, \quad (8)$$

$$V_{B-A_{1/2}}^{e/f} = V_{B-A}^{SO} + BL_{B-A}(1 \mp Y), \quad (9)$$

$$V_{B-A_{3/2}}^{e/f} = -BL_{B-A}(Y^2 - 1)^{1/2}, \quad (10)$$

здесь  $V_{A-X}^{SO}$  и  $V_{B-A}^{SO}$  – функции спин-орбитального взаимодействия состояния  $A^2\Pi$  с электронными состояниями  $\Sigma^+$ -симметрии:  $X^2\Sigma^+$  и  $B^2\Sigma^+$ , соответственно;  $L_{A-X}$  и  $L_{B-A}$  – функции электронно-вращательного взаимодействия состояния  $A^2\Pi$  с электронными состояниями  $X^2\Sigma^+$  и  $B^2\Sigma^+$ . В выражениях для МЭ верхний знак отвечает уровням энергии “e”-четности, нижний – “f”-четности. В качестве параметров модели были выбраны эмпирические РКР-потенциалы, полученные в работе [21] и неэмпирические функции неадиабатических взаимодействий, рассчитанные нами ранее [22].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергии ровибронных уровней и вклады от каждого электронного состояния в результирующую волновую функцию, полученные при решении системы уравнений (уравнение (1)) позволяют оценить степень смешения соответствующих состояний и понять нерегулярный характер положения частот переходов в наблюдаемых спектрах. В табл. 1 представлены результаты анализа мультикомпонентных волновых функций для некоторых, наиболее возмущенных, ровибронных уровней. Из данных табл. 1 видно, что значения вращательных квантовых чисел, для которых наблюдается максимальное смешение состояний  $^2\Pi \sim ^2\Sigma^+$ , различается как для уровней e- и f-четности, так и для двух компонент электронного состояния  $A^2\Pi$ , что определяется J-зависимостью соответствующих МЭ (уравнения (2)–(10)). Для

ровибронных уровней энергии  $A^2\Pi_{3/2}$  ( $v = 6$ ), возмущенного состоянием  $X^2\Sigma^+$  ( $v = 10$ ), наибольшее смешение наблюдается при значениях вращательного квантового числа  $J \in [44-46]$  (доля состояния  $^2\Sigma^+$  достигает  $\sim 30\%$ ), в то время как для f-компоненты при указанных значениях J доля состояния  $^2\Sigma^+$  составляет не более 0.1%. Ровибронные уровни компоненты  $A^2\Pi_{1/2}$  имеют максимальное смешение при значениях  $J = 63, 64$ . Изменение значений J по сравнению с компонентой  $^2\Pi_{3/2}$  связаны со значительным сдвигом энергии уровней, принадлежащих разным  $\Omega$ -компонентам из-за величины спин-орбитального расщепления, которая составляет  $\sim 52 \text{ см}^{-1}$ .

Для взаимодействующих уровней  $A^2\Pi_{1/2}$  ( $v = 7$ )  $\sim X^2\Sigma^+$  ( $v = 11$ ), в целом, наблюдаются аналогичные зависимости коэффициентов смешения. Отметим только, что для уровней энергии e-четности практически нет вклада электронного состояния  $^2\Sigma^+$ , в то время как для f-компоненты этот вклад превышает 40% (при  $J = 27$ ).

В табл. 2 представлены коэффициенты смешения возмущенных ровибронных уровней  $B^2\Sigma^+$  ( $v = 5$ ) состояния. Максимальная степень влияния  $A^2\Pi$ -состояния (коэффициенты смешения  $\sim 37\%$ ) наблюдается для вращательных уровней  $J = 14, 15$  (e-компонента). Для f-компоненты максимальная доля  $^2\Pi$ -состояния составляет 20% ( $J = 10$ ). Для компоненты e-четности колебательного уровня  $v = 10$  состояния  $B^2\Sigma^+$  наблюдается слабое, и практически независимое от J, взаимодействие с  $A^2\Pi$ -состоянием (коэффициенты смешения для состояний  $A^2\Pi_{1/2}$  и  $A^2\Pi_{3/2}$  имеют сопоставимые значения, не превышающие 5%). Другая ситуация наблюдается для f-уровней, когда при  $J = 10$  возникает резкое локальное возмущение, связанное, прежде всего, с влиянием компоненты  $^2\Pi_{3/2}$ .

Адекватность предложенной неадиабатической модели может быть оценена путем сопоставления разностей между экспериментальными и рассчитанными энергиями в рамках метода СКК ( $\Delta_1$ ) и в приближении изолированных состояний ( $\Delta_2$ ) на основании молекулярных постоянных [21]. Экспериментальные значения энергий ровибронных состояний были взяты из работы [15], в которой проведена статистическая обработка более 40 000 частот наблюдаемых переходов. На рис. 2 представлены данные для наиболее возмущенных ровибронных уровней энергии  $A^2\Pi$  ( $v = 6, 7$ ), взаимодействующих с электронным состоянием  $X^2\Sigma^+$  ( $v = 10, 11$ ). Отметим, что для отклонения  $\Delta_2$  наблюдается резкое изменение величины, которая в области локальных взаимодействий увеличивается на порядок. Функции  $\Delta_1$  имеют плавный характер зависимости от J и при-

**Таблица 1.** Коэффициенты смешения волновых функций ( $P$ , %) для наиболее возмущенных ровибронных уровней электронного состояния  $A^2\Pi$

<i>e</i> -Уровни				<i>f</i> -Уровни			
$J + 1/2$	$P(X^2\Sigma^+)$	$P(A^2\Pi_{1/2})$	$P(A^2\Pi_{3/2})$	$J+1/2$	$P(X^2\Sigma^+)$	$P(A^2\Pi_{1/2})$	$P(A^2\Pi_{3/2})$
$A^2\Pi_{3/2} (v = 6) \sim X^2\Sigma^+ (v = 10)$							
44	23.5	23.4	53.1	31	16.4	20.8	62.8
45	30.3	24.0	45.7	32	18.3	22.8	58.9
46	8.6	30.9	60.6	33	3.5	26.7	69.8
$A^2\Pi_{1/2} (v = 6) \sim X^2\Sigma^+ (v = 10)$							
63	12.8	54.0	33.2	43	2.8	66.8	30.4
64	4.2	59.6	36.2	44	13.0	59.8	27.2
$A^2\Pi_{3/2} (v = 7) \sim X^2\Sigma^+ (v = 11)$							
24	13.1	16.9	70.0	12	4.5	7.9	87.6
25	32.1	12.8	55.1	13	19.2	6.6	74.2
26	34.6	17.2	48.2	14	26.0	10.6	63.4
27	14.2	21.8	64.0	15	6.2	12.9	80.8
28	6.7	23.8	69.5				
$A^2\Pi_{1/2} (v = 7) \sim X^2\Sigma^+ (v = 11)$							
24	0.3	78.6	21.1	24	4.4	75.9	19.7
25	0.3	77.8	21.9	25	7.8	72.7	19.5
26	0.3	77.1	22.6	26	16.9	65.3	17.9
27	0.4	76.3	23.3	27	42.9	45.0	12.1
28	0.4	75.7	24.0	28	22.8	57.5	19.7
29	0.4	75.0	24.6	29	8.5	68.1	23.3

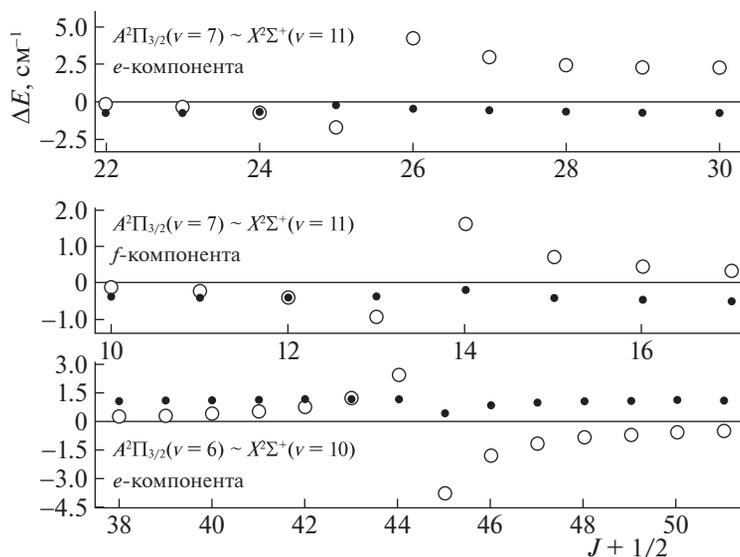
**Таблица 2.** Коэффициенты смешения волновых функций ( $P$ , %) некоторых наиболее возмущенных ровибронных уровней электронного состояния  $B^2\Sigma^+$

<i>e</i> -Уровни				<i>f</i> -Уровни			
$J + 1/2$	$P(B^2\Sigma^+)$	$P(A^2\Pi_{1/2})$	$P(A^2\Pi_{3/2})$	$J+1/2$	$P(B^2\Sigma^+)$	$P(A^2\Pi_{1/2})$	$P(A^2\Pi_{3/2})$
$B^2\Sigma^+ (v = 5) \sim A^2\Pi (v = 17)$							
12	95.8	2.0	2.2	8	99.8	0.0	0.2
13	91.3	5.9	2.8	9	99.6	0.3	0.1
14	63.2	31.6	5.2	10	80.0	18.0	2.0
15	81.6	17.7	0.7	11	99.1	0.6	0.3
$B^2\Sigma^+ (v = 10) \sim A^2\Pi (v = 24)$							
12	96.8	1.0	2.2	9	92.2	0.4	7.4
13	95.9	1.2	2.9	10	63.9	2.2	33.9
14	95.2	1.4	3.4	11	76.6	6.4	17.0
15	95.1	1.4	3.5	12	85.7	8.7	5.6
16	96.0	1.2	2.8				
17	97.4	0.9	1.7				

мерно одинаковую величину во всем интервале изменений вращательного квантового числа. Однако абсолютные значения  $\Delta_1$  заметно превышают ошибку эксперимента, которая составляет  $\sim 0.01 \text{ см}^{-1}$ . Для моделирования спектральных свойств на экспериментальном уровне точности

необходимо проводить итерационное решение прямой и обратной задач для оптимизации параметров матрицы потенциальной энергии.

Дальнейшее расширение экстраполяционных возможностей модели может быть достигнуто с помощью учета регулярных взаимодействий с бо-



**Рис. 2.** Разности между экспериментальными значениями энергий ровибронных уровней ( $E_{\text{эксп}}$  [15]) и рассчитанными в рамках метода ССК ( $E_{\text{ССК}}$ ) и в приближении изолированных электронных состояний ( $E_{\text{адиаб}}$  [21]):  $\Delta_1 = E_{\text{эксп}} - E_{\text{ССК}}$  (закрашенные символы) и  $\Delta_2 = E_{\text{эксп}} - E_{\text{адиаб}}$  (прозрачные символы). Результаты представлены для наиболее возмущенных уровней  $A^2\Pi$  ( $v = 6, 7$ ) состояния.

лее высоколежащими дублетными и квартетными состояниями в рамках редуцированного метода связанных колебательных каналов. Тем не менее, представленная спектроскопическая модель достаточна для описания локальных возмущений в системе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00272, <https://rscf.ru/project/22-23-00272/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lambert D.L., Brown J.A., Hinkle J.A., Johnson H.R. // *Astrophys. J.* 1984. V. 284. P. 223.
- Wooten A., Lichten S.M., Sahai R., Wannier P.G. // *Ibid.* 1982. V. 257. P. 151.
- Wiedemann G.R., Deming D., Jennings D.E. et al. // *Ibid.* 1991. V. 382. P. 321.
- Turner B.E., Gammon R.H. // *Ibid.* 1975. V. 198. P. 71.
- Meyer D.M., Jura M. // *Ibid.* 1985. V. 297. P. 119.
- Johnson J.R., Fink U., Larson H.P. // *Ibid.* 1983. V. 270. P. 769.
- Fray N., Bénilan Y., Cottin H. et al. // *Planet. Space Sci.* 2005. V. 53. P. 1243.
- Riffel R., Pastoriza M.G. // *Astrophys. J.* 2007. V. 659. P. 103.
- Wang M., Henkel C., Chin Y.-N. // *Astron. Astrophys.* 2004. V. 422. P. 883.
- Banerji M., Viti S., Williams D.A. // *Astrophys. J.* 2009. V. 703. P. 2249.
- Ram R.S., Davis S.P., Wallace L. // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 237. P. 225.
- Ram R.S., Wallace L., Bernath P.F. // *Ibid.* 2010. V. 263. P. 82.
- Ram R.S., Wallace L., Hinkle L., Bernath P.F. // *The Astrophysical Journal Supplement Series.* 2010. V. 188. P. 500.
- Ram R.S., Bernath P.F. // *J. Mol. Spectrosc.* 2012. V. 274. P. 22.
- Syme A.-M., McKemmish L.K. // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society.* 2020. V. 499 (1). P. 25.
- Пазюк Е.А., Пуньшев В.И., Зайцевский А.В., Столяров А.В. // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. С. 1461.
- Kotlar A.J., Field R.J., Steinfeld J., Coxon J.A. // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 80. P. 86.
- Ozaki Y., Ito H., Suzuki K. et al. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 80. P. 85.
- Ito H., Kazama A., Kuchitsu K. // *J. Mol. Struct.* 1994. V. 324. P. 29.
- Lefebvre-Brion H., Field R.W. // *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition.* Academic Press, 2004.
- Brooke J.S.A., Ram R.S., Western C.M. et al. // *The Astrophysical Journal Supplement Series.* 2014. V. 210 (2). P. 23.
- Terashkevich V.A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. // *J. Quant. Spectrosc. and Radiative Transfer.* 2021. V. 276. P. 107916.